

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭56—52013

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和56年(1981)12月9日

C 07 C 121/32

7731-4H

発明の数 1

120/14

//B 01 J 23/88

6674-4G

27/18

7059-4G

(全7頁)

1

2

⑤④ アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの
製法 $A_a B_b C_c D_d Fe_e B_i f Mo_g O_x$

②①特 願 昭47-11486

②②出 願 昭47(1972)2月2日

開 昭47-17718

③昭47(1972)9月9日

優先権主張 ③②1971年2月4日③③米国(US)

③①112780

⑦⑦発 明 者 ロバート・カール・グラセエリイ
アメリカ合衆国オハイオ州チャ
リシ・フォールス・グリーントリ
ー・ロード130⑦⑦発 明 者 アーサー・フランシス・ミラー
アメリカ合衆国オハイオ州リ
ンドバースト・サウス・セツジウ
イック・ロード4827⑦⑦発 明 者 ハーレイ・フオチ・ハードマン
アメリカ合衆国オハイオ州リ
ンドバースト・フオード・ロード
1287⑦⑦出 願 人 ザ・スタンダード・オイル・コン
パニ
アメリカ合衆国オハイオ州クレ
ランド・エス・ダブリュ・プロ
ベクト・アベニュー101ミ
ッドランド・ビルディング

⑦⑦代 理 人 弁理士 松方幸輔

⑤⑥引用文献

特 公 昭38-14717(JP,B1)

特 公 昭45-35287(JP,B1)

⑤⑦特許請求の範囲

1 プロピレン、イソブチレンまたはこれらの混
合物と分子状酸素含有ガスとアンモニアとを、次
式

(式中、Aはアルカリ金属、Bはニッケルおよび
(または)コバルト、Cはりんおよび(または)
5 ヒ素、Dはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、カ
ドミウムおよびバリウムよりなる群から選択され
る少くとも1つの元素、aは0ないし0.1の数、
ただしDが亜鉛の時はaは0より大きく0.1以下
の数、bは0ないし1.2の数、cは0ないし3の
10 数、dは0.1ないし1.0の数、eおよびfは0.1
ないし6の数、gは8ないし16の数、xは存在
する元素の原子価を満足するのに要する数である)
の触媒の存在下で反応させることを特徴とするア
クリロニトリルおよび(または)メタクリロニ
15 リルの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンとアンモニアからなる混
合物を酸化して不飽和ニトリルを製造する改良方
法特にプロピレンとアンモニア、及びイソブチレ
ンとアンモニアからなる混合物を各々酸化してア
クリロニトリル及びメタクリロニトリルを製造す
る改良方法及びその触媒に関する。これらの酸化
反応は、本質的にビスマス、モリブデン及び鉄の
酸化物からなり、付加的にマグネシウム、カルシ
ウム、亜鉛、カドミウムおよびバリウムから選択
される元素を添加したものからなるものを実質上
の成分とし、さらに任意成分としてコバルト、ニ
ッケル、燐、ヒ素及びアルカリ金属を添加したも
のよりなる触媒の存在下に行うものである。

30 本発明法において用いられている触媒は、この
種類の方法で通常用いられている触媒と比較して
不飽和ニトリルを製造する際に低い反応温度で高
活性を示し、さらにこの方法を能率的及び経済的
に実施するうえでこの他にも大いに貢献する数多
55 くの長を有している。この触媒は反応条件下に
卓越したレドックス安定性を有している。このた
めに用いるオレフィンの割合に対して低い割合の

3

空気を用いることを可能にし、そして時間あたりの空間速度を大きくすることができる。さらにこの触媒は効率的にアンモニアを利用する特性を示すので反応器から流出してくる未反応のアンモニアの量を大幅に減少させることができ、したがって流出してくる未反応のアンモニアを中和するために必要とされる硫酸の量を減少させることができる。そのためにこの方法の回収工程の操作にも改良をもたらし、さらにその操作中に形成される高分子物の不生産物の量を低下させることができ公害防止にも役立つものである。先に述べたようにこの触媒は通常この種類の反応で採用されているよりもはるかに低い反応温度で最適にその機能を発揮するので、低い反応温度を用いることによる触媒の寿命の長期化を可能にし、反応後の燃焼 (afterburning) などの反応器からの流出物がひきおこす問題を最小限にいとめることができる。このように低い反応温度を採用するにもかかわらず反応器の1回通過あたりのニトリル生成物に対する変換率は80%程度及びそれ以上の値を達成することができる。さらにこの発明で用いられる触媒に付随する重要な利点は触媒組成元素の費用が安く、したがって触媒の調製が簡単なことである。

反応温度が低くそしてビスマスの含有量が低い場合においてもこの触媒が高い活性を示すことは、モリブデン酸及びリンモリブデン酸のビスマス、スズ及びアンチモン塩、並びにリンタングステン酸ビスマスからなる群から選ばれた触媒の存在下にプロピレンとアンモニアからアクリロニトリルを製造する米国特許第2904530号明細書及びオレフィンとアンモニアの混合物から不飽和ニトリルを製造するために鉄、ビスマス、モリブデン及びリンの酸化物からなる触媒を開示している米国特許第3226422号明細書を見てみると驚異的であることがわかる。

本発明における不飽和ニトリルを製造するために用いられる反応原料は酸素、アンモニア、及びプロピレン又はイソブチレンのような直鎖中に3個の炭素を有するオレフィン及びこれらの混合物である。

オレフィンはエタン、プロパン、ブタン及びペンタンなどのパラフィン系炭化水素との混合物として用いることができる。例えばプロピレンとブ

4

ロパンの混合物は原料を構成することができる。このことはあえて特別な分離精製工程を設置することなく通常の精製工程を使用すれば十分であることを可能にする。同じように窒素及び炭素酸化物などの希釈剤は反応に有害となることなく反応混合物中に存在させることができる。

好ましい態様としてはこの方法はプロピレン又はイソブチレン、アンモニア、及び酸素からなる混合物を高温度で大気圧及び大気圧程度の圧力下に触媒と接触させることからなる。

この方法において酸素源はどのようなものであつても使用することができる。しかしながら経済的な理由から酸素源としては空気を採用するが好ましい。純粋な技術的な観点のみから論ずれば比較的純粋な分子状酸素を用いれば同じような結果をもたらすものであるということが出来る。反応器に供給する原料中のオレフィンに対する酸素のモル比は0.5対1から4対1の範囲、特に約1対1から3対1の範囲が好ましい。

反応器に供給する原料中のオレフィンに対するアンモニアのモル比は0.5対1から5対1である。アンモニアとオレフィンの割合に対して実際には上限がないけれども5対1を越える割合をとることに対して一般的にその意味は認められない。アンモニアとオレフィンの割合を化学量論上の範囲で必要とされる1対1よりも小さい割合の場合はオレフィンの数多くの種類の酸化生成物が生成されるものである。アンモニアとオレフィンの割合がこの範囲の上限以上の場合にはごくわずかな量のアルデヒド及び酸が生成するにすぎないし、アンモニアとオレフィンの割合がこの範囲の下限以下の場合にわずかな量のニトリルが生成するにすぎない。アンモニアとオレフィンの割合が前記の定められた範囲内にあるかぎりアンモニアを最大限に利用することが達成できるということは驚くべきことであり、このことは大変望ましいことである。未反応のオレフィン及びアンモニアにどのようなものであつても再循環することは一般的に可能なことである。

場合によっては反応器に送り込む混合物中に水を存在させると反応において選択率を向上させ、ニトリルの収量を増加させることができることを発明者は見出した。しかしながら水は反応の進行に伴つて生成されるので原料中に水を添加するこ

5

とはこの発明の場合には必ずしも本質的なものではない。

水が添加される場合オレフィンに対する添加される水のモル比は普通およそ0.25対1以上である。1対1から4対1程度の割合が特に望ましいが、しかしながら10対1程度の高い割合であっても採用することができる。

反応は約260ないし593℃(約500ないし1100°F)の範囲以内の温度で行われる。好ましい温度範囲は約316ないし482℃(約600ないし900°F)である。

反応が行われる場合、反応圧力はもう一つの変数とすることができる変数であり、そしてその反応は約大気圧又は大気圧よりやや上の圧力(2から5気圧)で行われる。

見掛けの接触時間も臨界的なものではなく、0.1から50秒の範囲の接触時間が採用される。最適接触時間は当然反応するオレフィンによつて変化するものであるが、一般的には1から15秒の接触時間が好ましい。

気相で酸化反応を行う場合に適しているどのような型の装置であつてもこの反応を行うときには用いることができる。さらにこの方法は連続式でも回分式でも行うことができる。触媒層としては大粒径又はペレット状の触媒を有する固定床であつても、又一方いわずにこれらの触媒からなる流動床であつても採用することができる。流動床反応器は開放円筒であつてもよいし、反応器は米国特許第3230246号明細書に記載されている

に筒の長さ方向に対して水平方向に積重ねられた複数の多孔板を有するものであつてもよい。

反応器は反応原料混合物を導入する前及び導入した後で反応温度とすることができる。しかしながら大規模な操作では連続法で反応を行うことが好ましく、そしてこのようなシステムでは未反応のオレフィンを循環することが普通に行われる。触媒を周期的に再生すること及び再活性化することも意図されているところであつて、これらの操作は例えば触媒を高温度で空気と接触させることによつて行うことができる。

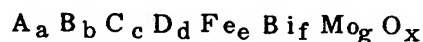
反応生成物は従来この技術分野で知られている方法により回収することができる。これらの方法のうちの一方法には反応器からの流出ガスを冷却水又は適当な溶剤で洗浄して反応生成物を除去す

6

る方法がある。必要であれば酸性化された水を用いて反応生成物を吸収し未反応のアンモニアを中和することができる。反応生成物を最終的に回収することは通常の方法により行うことができる。

5 洗浄操作の効率に関しては洗浄剤に水を用いる場合にその水の中に適当な湿潤剤を添加することにより向上させることができる。この発明の方法において酸化剤として分子状酸素を採用した場合にはニトリルを除去した後に残っている反応生成物の混合物を反応器に再循環する未反応オレフィン及び酸素を含んでいる残余の混合物で処理することにより二酸化炭素を除去することができる。酸化剤として分子状酸素のかわりに空気を用いる場合にはニトリル及び他のカルボニル生成物を分離した後の残余の生成物を炭化水素留分などの非極性溶剤で洗浄して未反応のオレフィンを回収することもできるし、さらにこの場合には残ったガスを廃棄することができる。回収工程においては不飽和生成物の重合を防止するために適当な重合抑制剤を添加して処理することができる。

この発明の方法に有効な触媒は、鉄、ビスマス、モリブデン、及びマグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも1個の元素からなる混合物、化合物又はできれば錯体からなり、任意成分としてニッケル又はコバルト又はその両金属、りん及び/又はヒ素及びアルカリ金属からなる酸化物を添加したものである。この組成は次のような実験式で便宜的に表現することができる。



式中Aはアルカリ金属、Bはニッケルおよび(または)コバルト、Cはりんおよび(または)ヒ素、及びDはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムおよびバリウムよりなる群から選択される少なくとも1つの元素、又aは0ないし0.1の数、ただしDが亜鉛の時はaは0より大きく0.1以下の数、bは0ないし12の数、cは0ないし3の数、dは0.1ないし10の数、eおよびfは0.1ないし6の数、gは8ないし16の数、xは存在する元素の原子価を満足するのに要する数である。好ましい触媒組成は、AがカリウムでDがマグネシウムを各々表わし、上記実験式における

7

元素の原子割合は、aが0から0.09の数、bが1から6の数、cが0から1の数、dは0.1から7の数、eとfが各々1から4の数、そしてgが12を表わす時の範囲である。

この発明の触媒はこの技術分野に精通している人達に知られている数多くのどのような触媒の調製方法によつても調製することができる。例えば触媒は種々の成分を共沈させることによつて調製することができる。このような共沈法により作られた塊を乾燥し適当な大きさに粉砕することができる。又は共沈法により作られた塊を適当な方法でスラリー化し噴霧乾燥する。この技術分野でよく知られているように触媒はペレット状に押し出し成形したり、油中で球としたりする成形法が採用される。又は触媒成分はスラリーの形で担体と混合し、これを乾燥するか、又はシリカ又はその他の支持体にしみこませることで製造することができる。

特別に耐摩耗性のある型の触媒は二段階で触媒を担体に添加することにより調製することができる。第一段階は活性触媒成分と全重量で0から60%の担体との混合物を熱処理する。第二段階は第一段階に引続いて熱処理された触媒の粉末状の形態のものに残余の担体を添加する。耐摩耗性触媒を調製する場合のさらに詳細な説明については実施例で説明する。

アルカリ金属は酸化物又はカ焼により酸化物を生成するような塩として触媒に添加することができる。入手が容易で且つ容易に溶解させることができる硝酸塩が好ましい塩である。

ビスマスは酸化物又はカ焼により酸化物を生成するような塩として触媒に添加することができる。触媒の内部に簡単に拡散して熱処理することにより安定した酸化物を生成するような水溶性の塩が最も望ましい。ビスマスを添加するために最も好ましい塩は硝酸ビスマスである。

触媒中に鉄の成分を添加するためには焼成することにより酸化物となるようなものであればどのような鉄の化合物であつても使用することができる。その他の成分の場合も同じように触媒中にたやすく均一に分散させることができる水溶性の塩が最も望ましい。ニッケルおよびコバルトも同様に導入し得る。マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウムおよびバリウムは上記と同様にして触

8

媒中に導入してもよいし、又は熱処理によつて酸化物を生成する不溶性炭酸塩または水酸化物として触媒中に導入してもよい。

モリブデン成分を添加するためには二酸化物、三酸化物、五酸化物又は三二酸化物などの酸化モリブデンであればどのような酸化物でも用いることができる。そしてハロゲン化モリブデンのような加水分解できるような又は分解できるようなモリブデンの塩はさらに望ましい。望ましい出発原料はヘプタモリブデン酸アンモニウムである。

ヒ素はオルトヒ酸として添加することができる。リンはアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩として添加することができるが、酸として添加することが望ましい。

その他の元素は、その金属から出発して硝酸などの酸化作用を有する酸でその金属を酸化して硝酸塩として触媒中に組み入れることができる。しかしながら、一般的に言つて硝酸塩が簡単に役立つものでありそして便利な出発物質を形成する。

出発物質に関するその他の変形方法もこの種類の技術に精通している者にとつては自明であり、とりわけ先に述べたような好ましい出発物質が大規模生産に際し経済上の面から不適当な場合には他の変形方法が採用される。先に述べたような範囲内の温度に触媒を加熱した時に酸化物となるようなものであれば要求している触媒を含んでいるどのような化合物であつても使用することができるということが一般的に言うことができる。

この触媒は担体なしにも用いることができるし、そしてその場合には卓越した活性を示す。又の触媒は担体と結合することもできるし、そのような場合には全体の組成に対して重量で少なくとも10%からおよそ90%までの担体化合物と結合させることが望ましい。従来知られているどのような物質も担体として使用することができる。例えば、それはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、アランダム、シリコン、カーバイド、アルミナ-シリカ、リン酸アルミニウムのような無機性リン酸塩、珪酸塩、アルミン酸塩、ほう酸塩、炭酸塩、軽石などの物質、モンモリロン石、そして触媒を使用している時に反応条件下に安定な状態にあるような物質を使用することができる。この系統の触媒の活性は高温度に加熱することによつて高めることができる。一般的に、触媒混

合物を乾燥させ、そして約260ないし454℃(約500ないし850°F)、特に好ましくは約482ないし905℃(約900ないし1300°F)の温度に約1時間から24時間又はそれ以上の間加熱処理を行う。それでもなお触媒活性が十分でない場合にはさらに約538℃(約1000°F)以上の温度で触媒に有害となる温度以下に加熱することができる。

普通より高温で触媒を活性化する場合には一般に1時間以内に達成することができる。規定の条件下で活性化の度合は試料物質を取り出して触媒活性試験をすることにより確認する。活性化は空気又は酸素を循環させながら開放室内で行うことが望ましい。

さらに、触媒を使用するに先立つて規定された量の空気の存在下に260ないし538℃(500から1000°F)の温度でアンモニアなどの還元剤で触媒を前処理又は活性化することも有益である。

この発明の触媒の調製に関する好ましい方法及びこの発明の方法に関するさらに詳細な説明が以下の実施例から得られるものと確信する。不飽和ニトリルの製造方法に加えて、この発明で使用される触媒はプロピレン及びイソブチレンなどのオレフィンをこれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和酸に変換するためにも有効である。

実施例1ないし15、及び17-18、及び参考例1ないし3

この発明の実施例で用いられている触媒は適当な出発物質を用いて以下に述べるのと本質的に同一の手順によつて調製した。

以下に述べる手順によつて、80重量%の $Mg_{4.5}Fe_4Bi_2P_{0.5}Mo_{12}O_{51}$ と20重量%の SiO_2 からなる組成の触媒を製造した。

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (70.6g) を水にきわめてわずかに加熱しながら溶解させた。これに攪拌しつつ H_3PO_4 (85重量%) 1.9gとデュボン社製ルドツクスAS (Ludox AS) (30重量%) のコロイド状シリカゾル7.6.7gを引続いて添加した。この溶液を15分間室温で攪拌した。この溶液に水に溶解した $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (53.7g) を加え、次で $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (38.5g) 及び $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (32.4g) を濃硝酸(68重量%) 8ccを含む

水に溶解させたものを引続いて添加した。ゲル形成が起るまでスラリーを一定の攪拌しながら加熱した。ゲルを約132℃(およそ270°F)で乾燥させた。このようにして製造した触媒を316℃(600°F)で5時間次に560℃(1020°F)で20時間熱処理を行い、それらを20~35タイラーメツシュの大きさにした。

実施例 16

以下に述べる手順によつて、60重量%の $Mg_{4.5}Ni_{2.5}Fe_3Bi_1P_{0.5}Mo_{12}O_{51}$ と40重量%の SiO_2 からなる組成の耐摩耗性触媒を調製した。

$(NH_4)_6Mo_7O_{27} \cdot 4H_2O$ (70.6g) を570ccの水に溶解し、わずかに加熱しそして85% H_3PO_4 1.9gを混ぜた。この溶液に30%シリカゾル(Dupont AS Ludox) 7.43gを添加し、引続いて水に溶かした $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (24.2g) を添加し、さらに激しく攪拌しつつ引続いて190ccの水に溶かした $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (40.4g) 及び190ccの水に溶かした $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (38.5g) を添加した。これに $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (16.2g) 及び68% HNO_3 20cc及び水190ccからなる溶液を添加した。非流動性ケークが得られるまでスラリーを攪拌しつつ加熱した。得られた固体状物質を5時間316℃(600°F)の温度で処理した。この乾燥された固体状物質を機械的に粉碎し、粉末1000gを30%シリカゾル(Dupont AS Ludox) 11.15gと混合し、45重量%の固体スラリーとするように十分な水を加えた。混合物を陶磁製ボールミル内で20時間ボールミル処理した。得られたスラリーを入口温度が288℃(550°F)で出口温度が177℃(350°F)の直径137.16cm(4½フット)のボーベン(Bowen)噴霧乾燥機内で噴霧乾燥した。噴霧乾燥機からの微小球形生成物を138℃(280°F)の炉に置いた。そして炉の温度を1時間以上かけて316℃(600°F)に上昇させてそしてこの温度で3時間保つた。この触媒を最後に621℃(1150°F)の温度で17時間継続して焼成してから試験のために反応器に充填した。

実施例1から18および参考例1からの3のアンモオキシデーション反応を行うために普通の反

11

応器に固定触媒層を作った。触媒の体積はおよそ 5 cc であり、そして触媒の粒度は 20 から 35 マイクロメートルの大きさであつた。ガスは反応器に取り付けられたローターメーターで測定した。反応生成物は反応器からの反応流出ガスを水と塩酸で洗浄して回収し、そしてガスクロマトグラフを用いて分析した。上記の実施例における不飽和ニトリルへの変換率は次のように定義したものである。

$$\text{不飽和ニトリルへの変換した1通過あたりのモル\%} = \frac{\text{生産されたニトリルのモル数}}{\text{供給したオレフィンのモル数}} \times 100$$

供給原料の炭化水素としてプロピレン及びイソ*15 いても又得られた。

12

*ブチレンを用いてこの発明の触媒組成物によりアンモオキシデーションを行つて、そしてその結果を各々表1及び2としてまとめた。これらの結果は、米国特許第2904580号明細書及び米国特許第3226422号明細書中に開示されている先行技術の触媒組成物により得られた変換率と比較したが、これらは表1の参考例1及び2並びに表2の参考例3で示した。これらの表をみると、この発明の触媒を用いて得られたアクリロニトリル及びメタクロニトリルに対する1通過あたりの変換率は上記の先行技術の触媒を用いて得られた結果よりはるかに高いものであるということが判明する。表1及び2で示された結果に匹敵する結果は流動床反応器でこれらの触媒を用いた場合にお

表

1

プロピレンのアクリロニトリルへの変換 (固定床反応器)

反応温度: 399°C (750°F) 予備運転 (pre-run): 15分

接触時間: 2.9秒

実験時間: 30分

供給割合 (モル): プロピレン/NH₃/空気 = 1/1.5/11

例	触 媒 組 成	アクリロニトリルへの1通過あたりの変換率 (モル基準)
参考例 1	50% Bi ₉ PMo ₁₂ O ₅₂ - 50% SiO ₂	39.9
" 2	50% Fe _{4.5} Bi _{4.5} PMo ₁₂ O ₅₂ - 50% SiO ₂	41.9
実施例 1	80% Mg _{6.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₂ - 20% SiO ₂ (b)	59.1
" 2	80% Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂ (a)	65.3
" 3	100% Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ (b)	67.9
" 4	80% K _{0.07} Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	63.9
" 5	80% Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ As _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂ (b)	65.9
" 6	80% Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ Mo ₁₂ O ₄₉ - 20% SiO ₂	58.0
" 7	80% Mg _{4.5} Ni _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	67.7
" 8	80% 同 上 (b)	72.9
" 9	80% Mg _{4.5} Ni _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ As _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	71.5
" 10	80% 同 上 (b)	78.3
" 11	80% Mg _{4.5} Co _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	64.0
" 12	80% Mg ₂ Ni _{2.5} Co _{4.5} Fe ₁ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₃ - 20% SiO ₂	63.6
" 13	80% Mg _{0.1} Ni ₁₀ Co _{0.3} Fe ₁ Bi ₁ P ₁ Mo ₁₂ O ₅₇ - 20% SiO ₂	60.2
" 14	80% Ca ₂ Ni _{2.5} Co _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₃ - 20% SiO ₂ (b)	70.4
" 15	80% Cd _{4.5} Ni _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂ (b)	58.9
" 16	60% Mg _{4.5} Ni _{2.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 40% SiO ₂ (b)(c)	73.1

13

14

- (a) プロピレン1モル当り4モルの水を原料中に添加した場合
 (b) 接触時間が6秒の場合
 (c) 耐摩耗性触媒を用いた場合で、 SiO_2 担体を2段階で添加した場合

表

2

イソブチレンのメタクリロニトリルへの変換(固定床反応器)

反応温度: 435°C (715°F)

接触時間: 2.9秒

供給割合(モル比): イソブチレン/ NH_3 /空気 = 1/1.5/11

例	触媒組成	メタクリロニトリルへの1 通過あたりの 変換率% (モル基準)
参考例 3	50% $\text{Fe}_{4.5}\text{Bi}_{4.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$ - 50% SiO_2	34.1
実施例 17	80% $\text{K}_{0.07}\text{Mg}_{4.5}\text{Fe}_4\text{Bi}_2\text{P}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ - 20% SiO_2	57.7
" 18	80% $\text{Mg}_{4.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{P}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ - 20% SiO_2	50.9
実施例 19	トリルへの1通過当り変換率は56.7%であつた。	
80% $\text{Ba}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{4.5}\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{P}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ - 20% SiO_2 の組成よりなる触媒と、プロピレン/20		実施例 20
空気/ NH_3 / H_2O = 1:10:1.1:4 (モル比) よりなる反応混合物とを 420°C で接触させた。反応生成物を回収し、分析した。アクリロニ		80% $\text{K}_{0.2}\text{Ni}_6\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.2}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ - 20% SiO_2 の組成よりなる触媒を用いて実施例 19 の実験を反復した。アクリロニトリルへの1通過当り変換率は82.6%であつた。

